

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-331108

(43)公開日 平成5年(1993)12月14日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 7 C 69/96
B 0 1 J 23/08
27/125
31/02 1 0 1
31/04

識別記号 庁内整理番号

Z 9279-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全5頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-140599

(22)出願日 平成4年(1992)6月1日

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 林 勝成

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学
株式会社総合研究所内

(72)発明者 水上 政道

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学
株式会社総合研究所内

(72)発明者 井浦 克弘

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学
株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 芳香族炭酸エステルの製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、芳香族ヒドロキシ化合物とジ脂肪族炭酸エ斯特ルまたは脂肪族・芳香族炭酸エ斯特ルとのエ斯特ル交換反応による炭酸エ斯特ルの製造方法である。

【構成】 イットリウム化合物及びタリウム化合物触媒存在下に芳香族ヒドロキシ化合物とジ脂肪族炭酸エ斯特ルまたは脂肪族・芳香族炭酸エ斯特ルとのエ斯特ル交換反応により芳香族炭酸エ斯特ルを製造する方法。

【効果】 従来の触媒に比べ高活性であり、高反応速度で、高収率で目的の芳香族炭酸エ斯特ル物を得ることができる。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ヒドロキシ化合物とジ脂肪族炭酸エステルまたは脂肪族・芳香族炭酸エステルとのエステル交換反応させて、脂肪族・芳香族炭酸エステル、ジ芳香族炭酸エステルまたはこれらの混合物を製造するにあたり、触媒としてイットリウム化合物及びタリウム化合物の中から選ばれた少なくとも1種を使用することを特徴とする芳香族炭酸エステルの製造方法。

【請求項2】 触媒が、イットリウムアルコキシド、イットリウムフェノキシド、塩化イットリウム、酢酸イットリウム、イットリウムアセチルアセトナート、タリウムアセチルアセトナート、酸化タリウム及び酢酸タリウムの中から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の方法。

【請求項3】 芳香族ヒドロキシ化合物がフェノールである請求項1記載の方法。

【請求項4】 ジ脂肪族炭酸エステルがジメチルカーボネートである請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、芳香族炭酸エステルの製造方法に関するものである。更に詳しくは、特定の触媒の存在下、芳香族ヒドロキシ化合物とジ脂肪族炭酸エステルまたは脂肪族・芳香族炭酸エステルとのエステル交換反応により、脂肪族・芳香族炭酸エステル、ジ芳香族炭酸エステルまたはこれらの混合物を製造する方法に関するものである。芳香族炭酸エステルは、芳香族ポリカーボネート原料、イソシアネート中間体等の用途に有用な化合物である。

【0002】

【従来の技術】芳香族炭酸エステルは、従来、芳香族ヒドロキシ化合物とホスゲンとの反応により製造されている。しかしながら、ホスゲンは猛毒性であることや、装置の腐食性が高い上に、副生する塩化水素を中和するため大量のアルカリが必要なことなどからホスゲンを使用しない方法が要望されており、いくつかの試みがなされてきた。例えば、芳香族ヒドロキシ化合物と一酸化炭素を原料に酸化的にカルボニル化する方法が提案されており、例えば特公昭56-38143、特公昭56-38144、特公昭56-38145、特開昭53-68747、特開昭54-135743、特開昭54-135744、特開昭55-102539、特開平2-104564、特開平2-142754、特開平1-165551などが例示される。

【0003】しかし、これらの方法は、主触媒として高価なパラジウムを使用する上、助触媒、乾燥剤、酸化剤等を必要とするため非常に複雑な反応系になっている。その上、触媒の回収も困難であり、収率、反応速度の点でも工業的レベルには至っていないのが現状である。

【0004】上記以外の製造方法として、芳香族ヒドロキシ化合物と脂肪族炭酸エステルとのエステル交換反応が知られている。例えば、特公昭56-42577では、ルイス

酸類を触媒とする方法が、特開昭60-173016には、ルイス酸とプロトン酸の混合物を触媒とする方法が提示されている。しかし、これらの酸類は、腐食性が強く工業的実施には問題がある上、いずれの場合も、反応に5時間から24時間という長時間を要し、そのうえ収率も充分ではない。また、特開昭54-48733においては、錫化合物を触媒とする方法が提示されているが、公報の記載によれば30時間もの反応時間をかけているにもかかわらず、充分な収率は得られていない。また、特開昭60-16944では、触媒としてポリマー性の錫化合物を用いているが、この触媒は調製が煩雑なうえ、蒸気圧を有しているため生成物との分離回収が困難という欠点がある。さらに特開昭57-176932では、鉛化合物を触媒とする方法が提示されており、大量の触媒を使用しているにもかかわらず、やはり充分な結果は得られていない。

【0005】その他、アルカリ金属、アルカリ土類金属化合物を触媒とする方法が特開昭56-25138に提示されているが、これらの触媒は、反応活性が低いうえにエーテル化合物の副生が多い。特開平1-265064では、Sc、Cr、Mo、W、Mn、Au、Ga、In、Bi、Te及びランタノイド化合物を触媒とする方法が提示されているが、これらも反応活性が低いうえエーテル化合物の副生が多く実際の使用には適さないものである。

【0006】

【発明が解決しようとする問題点】上記したように、従来使用されている触媒はいずれの場合も目的生成物の収率が低く、また反応速度の点でも充分でなく、さらには触媒の回収、あるいは目的生成物との分離が困難であるなど工業的な見地から未だ満足すべきものでない。本発明はこれら従来の触媒に認められる問題点に鑑み、装置材質上の制約がなく、高い反応速度で、高収率で芳香族炭酸エステルの製造が可能な触媒を提供するにある。

【0007】

【問題点を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、優れた触媒を見い出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、芳香族ヒドロキシ化合物とジ脂肪族炭酸エステルまたは脂肪族・芳香族炭酸エステルをエステル交換反応させて、脂肪族・芳香族炭酸エステル、ジ芳香族炭酸エステルまたはこれらの混合物を製造するにあたり、触媒としてイットリウム化合物及びタリウム化合物の中から選ばれた、少なくとも1種を使用することを特徴とする方法であり、本法により装置材質上の格別な制約がなく高収率、高い生成速度で芳香族炭酸エステルの製造が可能である。

【0009】本発明に使用される触媒としては、イットリウム化合物及びタリウム化合物の中から選ばれた少なくとも1種の化合物が用いられる。これらの化合物としては、イットリウムあるいはタリウムが成分として入つていればよく、例えば、それらの酸化物、ハロゲン化

3

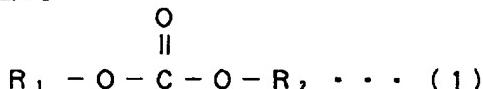
物、硝酸化物、硫酸化物、磷酸化物、水酸化物、カルボン酸化合物、アセチルアセトナート化合物、炭酸化合物、アルコキシド化合物、フェノキシド化合物等が例示されるが、特に好ましい触媒としては、イットリウムアルコキシド、イットリウムフェノキシド、塩化イットリウム、酢酸イットリウム、イットリウムアセチルアセトナート、タリウムアセチルアセトナート、酸化タリウム、酢酸タリウムが挙げられる。これらの触媒は、単独でも2つ以上を併用してもよい。

【0010】本発明に用いられる芳香族ヒドロキシ化合物としては、芳香環に直接ヒドロキシ基が結合しているものであればいずれでもよい。このような芳香族ヒドロキシ化合物としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、ジメチルフェノール、トリメチルフェノール、テトラメチルフェノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ベンジルフェノール、ビスフェノールA等のアルキルフェノール類；フェニルフェノール、ビフェノール等のアリールフェノール類；クロロフェノール、ブロモフェノール、ジクロロフェノール、ジブロモフェノール等のハロゲン化フェノール類；メチルクロロフェノール、エチルクロロフェノール、メチルブロモフェノール、エチルブロモフェノール等のアルキル及びハロゲン置換フェノール類；アニソール、フェノキシフェノール、フェニルチオフェノール等のヘテロ原子を通じてアルキルまたはアリール基の結合したフェノール類が挙げられる（上記物質には、可能な全ての異性体も含まれる）。これらの中でも、工業的にはフェノールが最も好適である。

【0011】本発明に用いられるジ脂肪族炭酸エステルは、一般式（1）で表される。

【0012】

【図1】



（式中、R₁、R₂は1価の脂肪族炭化水素基であり、R₁とR₂はそれぞれ同じものでも、異なるものでもよく、R₁とR₂が環を構成する成分であってもよい。）

【0013】R₁、R₂の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、アリル、ブチニル、シクロヘキシルメチル等のアルキル基類；シクロプロピル、シクロブチル、シクロベンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル等の脂環族基類；ベンジル、フェネチル、フェニルプロピル、フェニルブチル、メチルベンジル等のアラールキル基類などが挙げられる（上記基には、可能な全ての異性体も含まれる）。

【0014】一般式（1）で表されるジ脂肪族炭酸エステルの具体例としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカ

4

一ボネート、ジベンチルカーボネート、ジヘキシルカーボネート、ジヘプチルカーボネート、ジオクチルカーボネート、ジノニルカーボネート、ジデシルカーボネート、ジアリルカーボネート、ジブチニルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート、ジベンジルカーボネート、エチレンカーボネートなどが挙げられる（上記化合物には、可能な異性体も含まれる）。これらのジ脂肪族炭酸エステルの中で、ジメチルカーボネートが最も好ましく使用される。

【0015】本発明における原料あるいは生成物である脂肪族・芳香族炭酸酸エステルは、一般式（2）で表される。

【0016】

【図2】



（式中、R₃は1価の脂肪族炭化水素基であり、Arは1価の芳香族基を表す。）

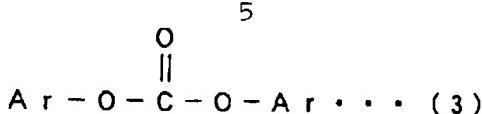
【0017】R₃の具体例は、一般式（1）のR₁あるいはR₂と同じであり、Arの具体例としては、フェニル、トリル、キシリル、トリメチルフェニル、テトラメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ブチルフェニル、ジエチルフェニル、メチルエチルフェニル、ベンチルフェニル、ヘキシルフェニル、シクロヘキシルフェニル等のフェニル基及びアルキルフェニル基類；メトキシフェニル、エトキシフェニル、ブトキシフェニル等のアルコキシフェニル基類；クロロフェニル、ブロモフェニル、ジクロロフェニル、ジブロモフェニル等のハロゲン化フェニル基類；メチルクロロフェニル、エチルクロロフェニル、メチルブロモフェニル、エチルブロモフェニル等のアルキル及びハロゲン置換フェニル基類などが挙げられる（上記基には、可能な全ての異性体も含まれる）。

【0018】一般式（2）で表される脂肪族・芳香族炭酸エステルの具体例としては、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、プロピルフェニルカーボネート、ブチルフェニルカーボネート、ベンジルフェニルカーボネート、シクロヘキシルフェニルカーボネート、メチルトリルカーボネート、エチルトリルカーボネート、メチルキシリルカーボネートなどが挙げられる（上記化合物には、可能な全ての異性体も含まれる）。これらの脂肪族・芳香族炭酸エステルの中で、メチルフェニルカーボネートが最も重要である。

【0019】本発明の生成物であるジ芳香族炭酸エステルは一般式（3）で表される。

【0020】

【図3】



(式中、Arは前記式(2)と同じ)。一般式(3)の具体例としては、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、フェニルトリルカーボネート、ジ(エチルフェニル)カーボネートなどが挙げられる。その中で、工業的に最も重要なジ芳香族炭酸エステルはジフェニルカーボネートである。

【0021】本発明における触媒の使用量は、一般に触媒量といわれる量であり特に制限はないが、通常は原料に対して、0.001wt%から30wt%の範囲で使用される。

【0022】芳香族ヒドロキシ化合物と、ジ脂肪族炭酸エステルまたは脂肪族・芳香族炭酸エステルの原料モル比は芳香族ヒドロキシ化合物1モルに対して、ジ脂肪族炭酸エステルまたは脂肪族・芳香族炭酸エステルが0.01～20モルの範囲で行われる。

【0023】本発明における反応温度は、30～350°Cの広い範囲で可能であるが、好ましくは、90～280°Cの範囲で行われる。また、反応は常圧、加圧、減圧のいずれの条件でも可能であるが、原料の沸点を大きく超える温度で行う場合は、加圧条件で行う方が好ましい。また、反応時間は、他の反応条件により異なってくるが、通常数分～数十時間、好ましくは、30分～6時間の範囲で行われる。

【0024】本発明における反応は、平衡を生成物側にすらすべく、副生するアルコールを反応系外に除去しながら行うのが好ましい。その場合、反応系にアルコール*

表1 DMC基準の収率(%)

実施例NO	触媒種	MPC	DPC	アニソール
実施例2	イットリウムトリエキシド	24.7	2.4	0.0
実施例3	イットリウムトリニアートキシド	23.3	2.1	0.0
実施例4	イットリウムトリフェニキシド	25.3	2.5	0.0
実施例5	塩化イットリウム	18.6	1.3	0.0
実施例6	酢酸イットリウム	21.5	1.3	0.0
実施例7	イットリウムアセチルアセトナート	21.7	2.2	0.0

【0028】実施例8～10

イットリウムトリイソプロポキシドに代えて、種々のタリウム化合物を触媒に、実施例1と同様の方法で反応を行った。結果を、表2に示す。

40※(以下余白)

【0029】

【表2】

※

表2 DMC基準の収率(%)

実施例NO	触媒種	MPC	DPC	アニソール
実施例8	酢酸タリウム	12.7	1.5	0.0
実施例9	タリウムアセチルアセトナート	15.4	2.2	0.0
実施例10	酸化タリウム	18.0	2.2	0.0

【0030】実施例11

★50★500m³チタン製オートクレープに、フェノール15

*の共沸剤を添加してもよい。また、反応に対して不活性な溶媒を使用したり、副生アルコールを効率的に除去するため、不活性ガスの導入を行うことも可能である。以下、本発明の方法を実施例を挙げて説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0025】

【実施例】

実施例1

20cmのヴィグリュウ分留管を装着した100mlのガラスフラスコに、フェノール42.35g(0.45mol)、ジメチルカーボネート(DMC)13.51g(0.15mol)及び触媒としてイットリウムトリイソプロポキシド0.15gを入れ攪拌下、昇温を行った。3時間を要して反応温度を145°Cから165°Cまで徐々に上げ、その間、副生するメタノールを留去した。反応液をガスクロマトグラフィーで分析した結果、メチルフェニルカーボネート(MPC)が6.02g、ジフェニルカーボネート(DPC)が0.80g生成していた。これは、DMC基準でMPCが26.3%、DPCが2.5%の収率に相当する。また、アニソールは検出限界以下であった。

【0026】実施例2～7

イットリウムトリイソプロポキシドに代えて、表に示す種々のイットリウム化合物を使用した以外は実施例1と同様の方法で反応を行った。

【0027】

【表1】

7

0.58 g (1.60 mol)、DMC 48.04 g (0.53 mol) 及び触媒としてイットリウムトリイソプロポキシド 0.71 g を入れた。窒素 10.0 kPa/cm²で2回反応器内を置換した後、窒素を 4.0 kPa/cm²まで充填した。攪拌下、昇温を行い 250°C とした。反応器内の圧力は、定圧器により常に 4.0 kPa/cm²を保った。250°C で 3 時間反応を続け、その間、コンデンサーを介し低沸成分を留去した。反応液をガスクロマトグラフィーで分析した結果、MPC が 12.54 g、DPC が 23.05 g、アニソールが 0.15 g 生成していた。これは、DMC 基準、MPC が 15.5%、DPC が 20.3%、アニソールが 0.3% の収率に相当する。

8

【0031】実施例 12

イットリウムトリイソプロポキシドに代えて、酸化タリウムを触媒に、実施例 12 と同様の方法で反応を行った。その結果、MPC が 9.75 g、DPC が 18.74 g、アニソールが 0.10 g 生成していた。これは、DMC 基準、MPC が 12.1%、DPC が 16.5%、アニソールが 0.2% の収率に相当する。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、従来の触媒に比べ高活性であり、反応速度が高く、しかも副生成物の生成が少なく、目的生成物である芳香族炭酸エスチルを高収率で得ることができ、工業的に極めて意義ある方法である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J 31/12				
C 07 C 68/06		Z 9279-4H		
// C 07 B 61/00	300			

(72) 発明者 川木 隆雄
 茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学
 株式会社総合研究所内